

PAT-NO: JP409323774A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09323774 A
TITLE: AEROSOL-CAN CONTAINER AND AEROSOL-CAN CAP
PUBN-DATE: December 16, 1997

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
YOSHIGA, NORIO

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME MITSUBISHI PLASTICS IND LTD
COUNTRY N/A

APPL-NO: JP08136586
APPL-DATE: May 30, 1996

INT-CL (IPC): B65D083/38, B21D051/18 , B21D051/44 , B65D083/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a container used as the main body of an aerosol can which sprays its contents in the form of mist or foam with the aid of liquefied petroleum gas or the like as a propellant, and a cap.

SOLUTION: An aerosol-can container which is excellent in corrosion-resistance is obtained in such a way that a metal laminate plate in which at least one side of an aluminum plate or steel plate is covered with a polyamide resin layer is subjected to a spinning/ironing process so that the resin layer comes inside, thereafter it is coated with dispersion in which an acid-modified polyolefin resin is finely dispersed in an organic solvent, and then it is baked. Also, an aerosol-can cap which is excellent in corrosion-resistance is obtained in such a way that a metal laminate plate in which at least one side of an aluminum plate or steel plate is covered with a polyamide resin layer is subjected to a spinning process so that the resin layer comes inside, thereafter it is coated with dispersion in which the acid-modified polyolefin resin is finely dispersed in an organic solvent, and then it is baked.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-323774

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 D 83/38			B 6 5 D 83/14	A
B 2 1 D 51/18			B 2 1 D 51/18	G
51/44			51/44	D
B 6 5 D 83/40			B 6 5 D 83/14	E

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-136586	(71) 出願人	000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月30日	(72) 発明者	吉賀 法夫 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂 株式会社長浜工場内
		(74) 代理人	弁理士 近藤 久美

(54) 【発明の名称】 エアゾール缶容器及びエアゾール缶のキャップ

(57) 【要約】

【課題】 液化石油ガス等を噴射剤として内容物を霧状もしくはムース状で散布するエアゾール缶の本体として使用する容器及びキャップを提供する。

【解決手段】 アルミニウム板または鋼板の少なくとも片面に、ポリアミド樹脂層を被覆した金属積層板を、樹脂層が内面となるように絞り・しごき加工した後、酸変性ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に微粒子状に分散させたディスパージョンをコーティングした後、焼付けてなる耐腐蝕性に優れたエアゾール缶容器、及びアルミニウム板または鋼板の少なくとも片面に、ポリアミド樹脂層を被覆した金属積層板を、樹脂層が内面となるように絞り加工した後、酸変性ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に微粒子状に分散させたディスパージョンをコーティングした後、焼付けてなる耐腐蝕性に優れたエアゾール缶のキャップ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム板または鋼板の少なくとも片面に、ポリアミド樹脂層を被覆した金属積層板を、樹脂層が内面となるように絞り・しごき加工した後、酸変性ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に微粒子状に分散させたディスページョンをコーティングした後、焼付けてなる耐腐蝕性に優れたエアゾール缶容器。

【請求項2】 ポリアミド樹脂層と酸変性ポリオレフィン樹脂層との間に、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層を介在させたことを特徴とする請求項1記載のエアゾール缶容器。

【請求項3】 アルミニウム板または鋼板の少なくとも片面に、ポリアミド樹脂層を被覆した金属積層板を、樹脂層が内面となるように絞り加工した後、酸変性ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に微粒子状に分散させたディスページョンをコーティングした後、焼付けてなる耐腐蝕性に優れたエアゾール缶のキャップ。

【請求項4】 ポリアミド樹脂層と酸変性ポリオレフィン樹脂層との間に、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層を介在させたことを特徴とする請求項3記載のエアゾール缶のキャップ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液化石油ガス等を噴射剤として内容物を霧状もしくはムース状で散布するエアゾール缶の本体として使用する容器及びそのキャップに関するものである。

【0002】

【従来技術及びその課題】エアゾール缶に使用する噴射剤としては、従来、フロンガスが主流を占めていたが、地球環境問題からフロンガスの使用が規制され、それに代わる噴射剤として液化石油ガス（以下「LPG」という）や、ジメチルエーテル（以下「DME」という）が使用されるようになった。通常、エアゾール缶の本体は金属単体から形成しその内面にエポキシ樹脂を塗装した容器が使用されているが、上記LPGやDMEに対して耐腐蝕性に劣るという問題があった。また、エポキシ樹脂に代えて耐腐蝕性に優れた、ポリイミドアミド樹脂を塗装した容器があるが、高価であるという問題があった。

【0003】さらに、絞り加工により容器を成形した後、スプレーコーティング等の方法により樹脂を内面に塗装する方法では、容器のコーナー部が均一に塗装できなかったり、塗装樹脂にピンホールが生じる等の問題があり内容物により腐蝕されやすく、また、予めロールコーター等で金属板に樹脂を塗装したものを、絞り成形した容器では、塗膜が硬くて伸び難いため絞り成形時に塗装樹脂に微細なクラックが発生し、その部分から内容物の影響を受け易いという問題があった。

【0004】上記エアゾール缶容器の上部にはキャップ

を嵌着させるが、キャップの構成としては、通常、上記エアゾール缶容器と同様に金属単体から絞り加工しその内面にエポキシ樹脂を塗装したもの、ポリイミドアミド樹脂を塗装したものが、さらに予めロールコーター等で金属板に樹脂を塗装したものを、絞り成形したものがあるが、上記エアゾール缶容器と同様の問題点があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の問題点を解消したエアゾール缶容器及びキャップを見出したものであり、その要旨とするところは、アルミニウム板または鋼板の少なくとも片面に、ポリアミド樹脂層を被覆した金属積層板を、樹脂層が内面となるように絞り・しごき加工した後、酸変性ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に微粒子状に分散させたディスページョンをコーティングした後、焼付けてなる耐腐蝕性に優れたエアゾール缶容器及び、アルミニウム板または鋼板の少なくとも片面に、ポリアミド樹脂層を被覆した金属積層板を、樹脂層が内面となるように絞り加工した後、酸変性ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に微粒子状に分散させたディスページョンをコーティングした後、焼付けてなる耐腐蝕性に優れたエアゾール缶のキャップにある。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用するアルミニウム板は、加工性や強度の点からマンガンとの合金であるJISH0001による3,000系、またはマグネシウムとの合金である5,000系のものが好適に使用される。また、表面には通常のクロメート処理、ジルコニウム処理やチタネート処理などの化成処理したものや、電解エッチングなどの物理的表面処理したものを使用してもよい。

【0007】アルミニウム板の厚みは、0.2mm～0.7mm、好ましくは0.3mm～0.6mmの範囲のものが使用でき、厚みが0.2mm未満のものでは、絞り加工後の容器の耐内圧性に劣り、厚みが0.7mmを越えるものでは絞り加工性に劣り易い。

【0008】また、本発明で使用する鋼板は、両面にめっき被膜を有する錫めっき鋼板、ニッケルめっき鋼板、あるいはこれらの表面に化成処理を施した鋼板、下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物の2層構造を有するティンフリースチール等が好適に使用される。鋼板の厚みは、0.2mm～0.7mm、好ましくは0.3mm～0.6mmの範囲のものが使用できる。

【0009】上記アルミニウム板または鋼板の少なくとも片面に、被覆するポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/66共重合体等が挙げられ、またポリアミド系エラストマー、耐衝撃性ナイロン等も使用できるがこれらに限定されるものではない。

【0010】ポリアミド樹脂の層厚みは、 $20\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲のものが使用でき、厚みが $20\mu\text{m}$ 未満のものでは、耐腐蝕性に劣り易く、 $150\mu\text{m}$ を越えるものでは経済性に劣り易い。

【0011】上記ポリアミド樹脂層と接合するアルミニウム板または銅板の表面には、接着強度を改良するために熱変性被膜を設けることが好ましく、熱変性被膜としては、エポキシ樹脂、脂肪酸、あるいはヒドロキシ置換フェノールからなる薄膜を 350°C 以上の温度で熱処理して形成したものである。

【0012】ここで、薄膜に使用するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエポクロロヒドリンからなるビスフェノール型エポキシ樹脂で分子量が $330\sim 3,000$ のものが好適に使用でき、脂肪酸としては、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ヒドロキシ置換フェノールとしてはサリチルアルコール、ヒドロキシメチルクレゾール等が挙げられる。薄膜は、通常のロールコートで塗布すればよい。

【0013】上記ポリアミド樹脂は、アルミニウム板または銅板の少なくとも片面に被覆されるが、被覆方法としては、通常の溶融ラミネート方法によればよい。得られた金属積層体は、樹脂層が内面となるようにカップ成形した後、絞り・しごき加工によりエアゾール缶容器として冷間加工され、同様に絞り加工によりキャップが得られる。

【0014】絞り・しごき加工により得られた容器または、キャップの内面には、酸変性ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に微粒子状に分散させたディスパージョンをコーティングする必要がある。使用する酸変性ポリオレフィン樹脂のディスパージョンとしては、無水マレイン酸などの酸成分で変性した酸変性ポリエチレン樹脂、酸変性ポリプロピレン樹脂、酸変性エチレンービニルアセテート共重合体樹脂等が挙げられる。コーティング方法としては、スプレーコーティング法やディッピング法等により行なえばよい。被膜厚みとしては、乾燥後の厚みが $3\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の範囲が好適であり、厚みが、 $3\mu\text{m}$ 未満では、耐腐蝕性に劣り易く、 $50\mu\text{m}$ を越えるものでは、経済性に劣り易い。

【0015】つぎに、上記酸変性ポリオレフィン樹脂をコーティングした後、焼付ける必要があり、耐腐蝕性が改良できる。焼付けは2ピース缶の場合ネッキング加工する前に、3ピース缶の場合底部を嵌合する前に 200°C 以上の温度で容器またはキャップを熱処理すればよい。加熱手段としては、熱風炉、赤外線加熱炉、高周波加熱等によればよい。

【0016】ここで、上記ポリアミド樹脂層と酸変性ポリオレフィン樹脂層との間に、エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物層を介在させると、更に耐腐蝕性を改良

できるという利点がある。使用するエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物としては、エチレン含量が20モル%～60モル%のものが好適に使用でき、厚みは $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲のものが好適に使用できる。

【0017】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0018】

【実施例】

エアゾール缶容器：

(実施例1) アルミニウム板(A5182-O 厚み 0.50mm)の表面に燐酸、無水クロム酸及びフッ化物を含む処理液にて、 $40^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ の処理温度にてクロメート処理して、クロメート被膜量が $10\text{mg}/\text{m}^2$ を有する表面処理アルミニウム板が得られた。当該処理表面の片面にビスフェノール型エポキシ樹脂(分子量： 380 エポキシ当量： $180\sim 200$)を1, 1, 1, トリクロロエタンで溶解した後ロールコートにて、塗布乾燥後の厚みが、 $1\mu\text{m}$ となるように塗布した。上記アルミニウム板を 350°C 以上で熱処理して熱変性させた後、厚みが $100\mu\text{m}$ 厚のナイロン6フィルムを溶融ラミネートした。

【0019】上記金属積層板を用いて 52mm 径× 100mm 高形状のエアゾール缶容器を絞り・しごき加工(しごき率35%)した。ついで、トルエンにて固形分が25重量%になるようにディスパージョン化した無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を用いて、容器内面にスプレーコーティングを行なった後、 200°C で焼付けした。得られた容器にバルブを取り付けたキャップを嵌着させ、各種内容物を充填した後、正立状態で $45^\circ\text{C}\times 3$ 月間保存し、容器の内面の状態を観察した。

【0020】その結果、噴射剤がLPGでベンジルアルコール・クエン酸・水・N-メチルピロリドンを主成分とする酸性染剤では、全く異常が観察されなかったが、噴射剤をLPGとDMEとの混合系にし、上記成分からなる酸性染剤では、内面側に一部僅かな被膜の膨れが観察されたが実用上問題ない程度であった。

【0021】(実施例2) 実施例1と同様の方法にてクロメート処理しエポキシ樹脂を熱変性させたアルミニウムの表面にナイロン6からなるフィルム($80\mu\text{m}$)を熱融着させた後、さらにその上にエチレン含量が32モル%のエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物からなるフィルム(厚み $20\mu\text{m}$)をラミネートした後、実施例1と同様の方法で無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂被膜を形成したエアゾール缶容器を得、実施例1と同様に保存テストを行なった。その結果、噴射剤がLPG、LPGとDMEの混合系からなるいずれの酸性染剤でも全く異常は観察されなかった。

【0022】(実施例3) 実施例1と同様の方法にてクロメート処理しエポキシ樹脂を熱変性させたアルミニウムの表面にナイロン6からなるフィルム($100\mu\text{m}$)

を熱融着させた後、実施例1と同様な方法で絞り・しごき加工した容器を熱風炉にて実体温度が300℃以上になるように熱処理し、ついで、実施例1と同様な方法で無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂被膜を形成したエアゾール缶容器を得た。実施例1と同様に保存テストを行ったが、噴射剤がLPG、LPGとDMEの混合系からなるいずれの酸性染剤でも全く異常は観察されなかった。

【0023】(実施例4)アルミニウム板(A5182-O 厚み0.50mm)の両面にリン酸、無水クロム酸及びフッ化物を含む処理液にて40℃~50℃の処理温度にてクロメート処理して、クロメート被膜量が10mg/m²の表面処理アルミニウム板が得られた。当該処理表面の両面にオレイン酸を1, 1, 1トリクロロエタンで溶解した後ロールコーターにて、塗布乾燥後の厚みが、1μmとなるように塗布した。上記アルミニウム板を350℃以上で熱処理して変性させた以外は、実施例2と同一内容でエアゾール缶容器を得、実施例2と同様に保存テストを行なった。その結果、実施例2と同様に異常は全く観察されなかった。

【0024】(比較例1)アルミニウム板(A5182-O 厚み0.50mm)の表面にリン酸、無水クロム酸及びフッ化物を含む処理液にて40~50℃の処理温度にてクロメート処理して、クロメート被膜量が10mg/m²を有する表面処理アルミニウム板が得られた。当該処理表面の片面にビスフェノール型エポキシ樹脂(分子量:380 エポキシ当量:180~200)を1, 1, 1トリクロロエタンで溶解した後ロールコーターにて、塗布乾燥後の厚みが、1μmとなるように塗布した。上記アルミニウム板を350℃以上で熱処理して変性させた後、ナイロン6からなるフィルム(100μm厚)を溶融ラミネートした。

【0025】上記金属積層板を用いて52mm径×100mm高形状のエアゾール缶容器を絞り・しごき加工(しごき率35%)した。得られた容器にバルブを取り付けたキャップを嵌着させ、各種内容物を充填した後、正立状態で45℃×3月間保存し、容器の内面の状態を観察した。

【0026】その結果、噴射剤がLPGでベンジルアルコール・クエン酸・水・N-メチルピロリドン主成分とする酸性染剤でも、噴射剤をLPGとDMEとの混合系にした、上記成分の酸性染剤でも、内面側に被膜の膨れが全面に観察され、実用上問題があった。

【0027】エアゾール缶用キャップ:

(実施例5)アルミニウム板(A5052-O 厚み0.43mm)の表面にリン酸、無水クロム酸及びフッ化物を含む処理液にて、40℃~50℃の処理温度にてクロメート処理して、クロメート被膜量が10mg/m²を有する表面処理アルミニウム板が得られた。当該処理表面の片面にビスフェノール型エポキシ樹脂(分子量: 50

380 エポキシ当量:180~200)を1, 1, 1トリクロロエタンで溶解した後ロールコーターにて、塗布乾燥後の厚みが、1μmとなるように塗布した。上記アルミニウム板を350℃以上で熱処理して熱変性させた後、厚みが100μm厚のナイロン6フィルムを溶融ラミネートした。

【0028】上記金属積層板を用いて樹脂面が内側になるように最終製品形状のエアゾール缶用キャップを絞り加工した。ついで、トルエンにて固形分が25重量%になるようにディスパーション化した無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を用いて、内面にスプレーコーティングを行なった後、200℃で焼付けした。得られたキャップにバルブを取付けた後、エアゾール缶容器(40mm径×96mm高)の上部に嵌着させた。

【0029】このエアゾール缶に各種内容物を充填した後、倒立状態で45℃×3月間保存し、キャップ内面の状態を観察した。

【0030】その結果、噴射剤がLPGでベンジルアルコール・クエン酸・水・N-メチルピロリドン主成分とする酸性染剤では、全く異常が観察されなかったが、噴射剤をLPGとDMEとの混合系にし、上記成分からなる酸性染剤では、内面側に一部僅かな被膜の膨れが観察されたが実用上問題ない程度であった。

【0031】(実施例6)実施例5と同様の方法にてクロメート処理しエポキシ樹脂を熱変性させたアルミニウムの表面にナイロン6からなるフィルム(80μm)を熱融着させた後、さらにその上にエチレン含量が32モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物からなるフィルム(厚み20μm)をラミネートした後、実施例5と同様の方法で無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂被膜を形成したエアゾール缶用キャップを得、実施例5と同様に保存テストを行なった。その結果、噴射剤がLPG、LPGとDMEの混合系からなるいずれの酸性染剤でも全く異常は観察されなかった。

【0032】(比較例2)表面をクロメート処理したアルミニウム板(A5052-O 厚み0.43mm)の片面にビスフェノール型エポキシ樹脂(分子量:380 エポキシ当量:180~200)を1, 1, 1トリクロロエタンで溶解した後ロールコーターにて、塗布乾燥後の厚みが1μmとなるように塗布した。ついで、400℃で熱処理して変性させた後、ナイロン6(30μm)/酸変性直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(10μm)/直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(40μm)からなるフィルム(80μm厚)を溶融ラミネートした。

【0033】得られた金属積層板を用いて樹脂面が内側になるように最終製品形状のエアゾール缶用キャップを絞り加工した。得られたキャップの表面に微細な傷が発生しているものが数%の割合であった。

【0034】また、実施例5と同様の保存テストを行なったところ、微細な傷が発生したキャップでは、その部

分に内容物の影響による樹脂の膨れが見られた。

【0035】

【発明の効果】上述したように本発明のエアゾール缶容

器及びキャップによれば耐腐蝕性に優れており、各種噴射剤を使用したエアゾール缶に好適に使用できる。